

bei darf man allerdings nicht vergessen, daß bei den höheren Fullerenen C_n mit $n \geq 78$ eine beträchtliche Anzahl von unterschiedlich gespannten Isomeren auftreten kann, die sich in ihrem Energieinhalt zum Teil stark unterscheiden^[20]. Bei der theoretischen Berechnung der Bildungsenthalpie von C_{70} schneiden ebenfalls MM3 und das Inkremente-Verfahren am besten ab (beide liefern leicht niedrigere Werte als das Experiment), während MNDO wiederum einen wesentlich höheren Wert ergibt. Die beiden erstgenannten Verfahren eignen sich somit besser für die Abschätzung der Bildungsenthalpie von höheren Fullerenen, denn mangels ausreichender Materialmengen für eine experimentelle Bestimmung wird man bei diesen Kohlenstoffmolekülen noch eine Weile auf theoretische Berechnungen angewiesen sein.

Eingegangen am 11. Dezember 1993 [Z 6557]

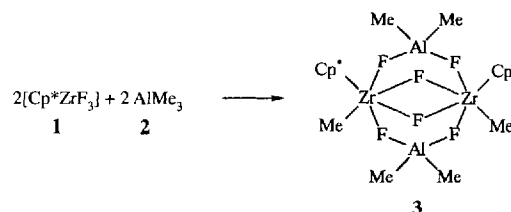
Reaktionen von $[(C_5Me_5)ZrF_3]$ mit $AlMe_3$ – Synthese und Struktur eines Zirconium-Aluminium-Kohlenstoff-Clusters **

Axel Herzog, Herbert W. Roesky*, Zdirad Zak und Mathias Noltemeyer

Professor Ernst Otto Fischer zum 75. Geburtstag gewidmet

Organometallfluoride der Elemente der 4. Gruppe sind bislang noch wenig erforscht. Unsere Untersuchungen zur Reaktivität des kürzlich von uns erstmals synthetisierten $[Cp^*ZrF_3] 1$ ^[1] ($Cp^* = C_5Me_5$) ergaben, daß diese Verbindung mit Methylaluminoxan (MAO) als Cokatalysator für die Polymerisation von Ethylen geeignet ist^[2]. Brintzinger, Kaminsky und Sinn haben durch ihre grundlegenden Arbeiten zeigen können, daß dafür Alkylderivaten von Metallocenen der 4. Gruppe eine zentrale Bedeutung zukommt^[3].

Um die Katalyseaktivität von **1** zu verstehen, war zu prüfen, ob an **1** ein selektiver Austausch der Fluoratome gegen Alkylgruppen möglich ist. Wir fanden nun, daß bei der Reaktion von **1** mit $AlMe_3$ **2** im Molverhältnis 1:1 wie erwartet Methylgruppen vom Aluminium auf Zirconium übertragen werden und **3** gebildet wird.



Das entstehende Me_2AlF bildet nicht das bekannte Tetramer^[4]. Die Einkristall-Röntgenstrukturanalyse von **3** (Abb. 1)^[5] zeigt Me_2AlF erstmals als Komplexligand, wobei die Fluoratome verbrückend sind. Es werden sowohl Zr-F-Zr- als auch Zr-F-Al-Brücken gebildet (Zr-F 211.1–217.9 pm, Al-F 176.5–178.6 pm). Die Zirconiumatome haben eine verzerrt oktaedrische und die Aluminiumatome eine verzerrt tetraedrische Umgebung.

Die Zr-C-Bindungslänge der $ZrMe$ -Einheit in **3** (im Mittel 228.3 pm) gleicht denen in $[(C_5H_5)_2ZrMe_2]$ ^[6] (227.3(5), 228.0(5) pm), während im $[(Me_2C_5H_3)_2ZrMe]^+$ -Kation^[7] die entsprechende Zr-C-Bindung erwartungsgemäß kürzer ist (225.2(4) pm). Dieser Trend kann durch die geringere Elektrophilie im $[(Me_2C_5H_3)_2ZrMe]^+$ -Kation und die damit verbundene stärkere ZrMe-Bindung erklärt werden. Im ^{19}F -NMR-Spektrum von **3** findet man drei Signale (Intensitätsverhältnis 4:1:1), d. h. die aus dem Festkörper bekannte Molekülstruktur liegt auch in Lösung vor.

Bemerkenswerterweise wird ausschließlich das *cis*-Produkt **3** gebildet. 1H - und ^{19}F -NMR-Messungen von **3** bei 70 °C geben keinen Hinweis auf ein Gleichgewicht mit dem *trans*-Isomer. Eine derartige stereoselektive Substitution, die bei Metallocenen bisher nicht bekannt war, fanden wir auch bei der entsprechenden Hafnium-Verbindung^[8].

[*] Prof. Dr. H. W. Roesky, Dipl.-Chem. A. Herzog, Dr. Z. Zak, Dr. M. Noltemeyer
Institut für Anorganische Chemie der Universität
Tammannstraße 4, D-37077 Göttingen
Telefax: Int + 551/393373.

[**] Diese Arbeit wurde von der Deutschen Forschungsgemeinschaft, der Volkswagen-Stiftung, der Hoechst AG und dem Bundesministerium für Forschung und Technologie gefördert. Z. Z. dankt der Europäischen Union für ein Stipendium.

- [1] a) R. Taylor, D. R. M. Walton, *Nature (London)* **1993**, *363*, 685–693; b) A. Hirsch, *Angew. Chem.* **1993**, *105*, 1189–1192; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1993**, *32*, 1138–1141.
- [2] W. Krätschmer, L. D. Lamb, K. Fostiropoulos, D. Huffman, *Nature (London)* **1990**, *347*, 354–358.
- [3] a) *Buckminsterfullerenes* (Hrsg.: W. E. Billups, M. A. Ciufolini), VCH, New York, **1993**; b) *The Fullerenes* (Hrsg.: H. W. Kroto, J. E. Fischer, D. E. Cox), Pergamon Press, Oxford, **1993**; c) *Acc. Chem. Res.* **1992**, *25*, 98–175 (Themenheft).
- [4] H.-D. Beckhaus, C. Rüchardt, M. Kao, F. Diederich, C. S. Foote, *Angew. Chem.* **1992**, *104*, 69–70; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1992**, *31*, 63–64.
- [5] W. V. Steele, R. D. Chirico, N. K. Smith, W. E. Billups, P. R. Elmore, A. E. Wheeler, *J. Phys. Chem.* **1992**, *96*, 4731–4733.
- [6] T. Kiyobayashi, M. Sakiyama, *Annual Report of Microcalorimetry Research Center (Faculty of Science, Osaka University)* **1992**, *13*, 58; *Fullerene Sci. Technol.* **1993**, *1*, 269–273.
- [7] H. P. Diogo, M. E. Minas da Pielade, T. J. S. Dennis, J. P. Hara, H. W. Kroto, R. Taylor, D. R. M. Walton, *J. Chem. Soc. Faraday Trans.* **1993**, *89*, 3541–3544.
- [8] a) B. L. Zhang, C. H. Xu, C. Z. Wang, C. T. Chan, K. M. Ho, *Phys. Rev. B.* **1992**, *46*, 7333–7336; b) J. Tersoff, *ibid.* **1992**, *46*, 15546–15546.
- [9] H.-D. Beckhaus, C. Rüchardt, M. Smisek, *Thermochim. Acta* **1984**, *79*, 149–159.
- [10] S. Sunner in *Combustion Calorimetry, Vol. 1* (Hrsg.: S. Sunner, M. Månsson), Pergamon Press, Oxford, **1979**, Kap. 2. Das Kalorimeter aus dem Chemical Center, Universität Lund, Schweden, wurde von der BASF AG, Ludwigshafen, mit einer Temperiereinheit für das Außenbad versehen (Temperatur-Konstanz ± 0.001 K). Wir danken der BASF für die Überlassung dieses Kalorimeters.
- [11] A. J. Head, W. D. Good, C. Mosselman in *Combustion Calorimetry, Vol. 1* (Hrsg.: S. Sunner, M. Månsson), Pergamon Press, Oxford, **1979**, Kap. 8.
- [12] W. N. Hubbard, D. W. Scott, G. Waddington in *Experimental Thermochemistry, Vol. 1* (Hrsg.: F. D. Rossini), Interscience, New York, **1956**, Kap. 6.
- [13] Für $C_{60}O$ läßt sich $\Delta H_f^\circ(g) = 2110 \text{ kJ mol}^{-1}$ errechnen mit der isodesmischen Reaktion ($\Delta H_r^\circ(g)$ [kJ mol⁻¹]): $C_{60}H_2$ (2078.5 aus MM3-Rechnung [13a]) + Oxiran (–52.6 [13b]) → Ethan (–83.8 [13b]) + $C_{60}O$. a) Zur Erzeugung von und Kraftfeldrechnung an hydrierten Fullerenen: M. Gerst, H.-D. Beckhaus, C. Rüchardt, E. E. B. Campbell, R. Tellmann, *Tetrahedron Lett.* **1983**, *34*, 7729–7732. b) J. B. Pedley, R. D. Naylor, S. B. Kirby, *Thermochemical Data of Organic Compounds*, Chapman and Hall, London, **1986**.
- [14] ΔH_{sub} (298 K, pro C-Atom) = $0.93 \text{ kcal mol}^{-1}$ extrapoliert [15] aus dem von C_{60} gemessenen ΔH_{sub} (707 K, pro C-Atom) = $0.67 \text{ kcal mol}^{-1}$ [5] mit C_p (c, gemessen) [5] und C_p (g, geschätzt) [5].
- [15] C. Pan, M. P. Sampson, Y. Chal, R. H. Hauge, J. L. Margrave, *J. Phys. Chem.* **1991**, *95*, 2944–2946.
- [16] N. L. Allinger, Y. H. Yuh, J.-H. Liu, *J. Am. Chem. Soc.* **1989**, *111*, 8551, 8566, 8576. – Technical Utilisation Corp. Inc., 235 Glen Village Court, Powell, OH 43065, USA.
- [17] D. A. Armitage, C. W. Bird, *Tetrahedron Lett.* **1993**, *34*, 5811–5812.
- [18] D. Bakowies, W. Thiel, *J. Am. Chem. Soc.* **1991**, *113*, 3704–3714.
- [19] J. Cioslowski, *Chem. Phys. Lett.* **1993**, *216*, 389–393.
- [20] a) F. Diederich, R. L. Whetten, C. Thilgen, R. Ettl, I. Chao, M. M. Alvarez, *Science (Washington)* **1992**, *254*, 1768–1770; b) Z. Slawina, J.-P. François, M. Kolb, D. Bakowies, W. Thiel, *Fullerene Sci. Technol.* **1993**, *1*, 221–230.

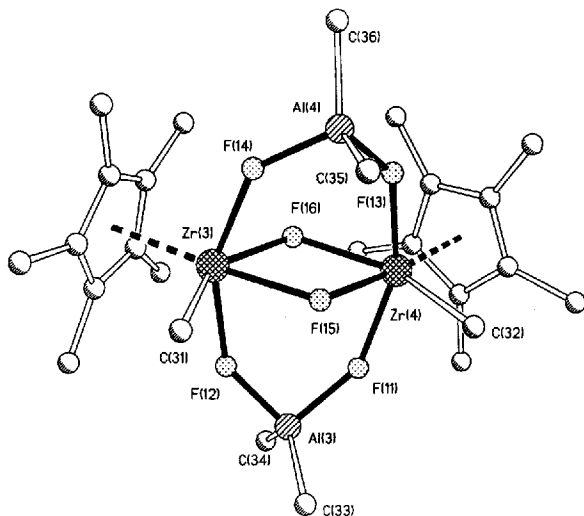
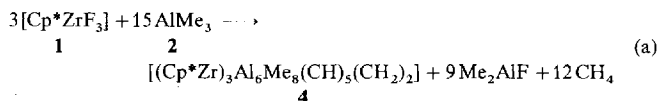


Abb. 1. Struktur von **3** im Kristall. Ausgewählte Bindungslängen [pm] und -winkel [°]: Zr(1)-F(2) 213.9(3), Zr(1)-F(4) 211.1(3), Zr(1)-F(6) 217.9(3), Zr(1)-F(5) 214.1(3), Zr(1)-C(12) 228.3(6), Al(2)-F(4) 177.6(4), Al(2)-F(3) 178.6(4), Al(2)-C(15) 191.6(9), Al(2)-C(16) 192.1(8), F(6)-Zr(1)-F(5) 67.48(11), Zr(1)-F(6)-Zr(2) 111.67(12), Zr(1)-F(4)-Al(2) 140.2(2).

Läßt man **1** oder **3** mit AlMe_3 im Überschuß reagieren, wird bereits bei Raumtemperatur in *n*-Hexan spontan Methan eliminiert, das IR-spektroskopisch nachgewiesen wurde. Neben fluorhaltigen öllartigen Produkten^[9] entsteht der $\text{Zr}_3\text{Al}_6\text{C}_7$ -Cluster **4**. Die größte Ausbeute an **4** ergibt sich reproduzierbar, wenn man **1** im Molverhältnis 1 : 5 mit AlMe_3 umsetzt [Gl. (a)].



Bei höherer Temperatur ist die Bildung des Clusters, auf Kosten der Ausbeute beschleunigt; hingegen reagieren **2** und **3** bei -10°C in 4 h nicht. Allerdings ist **4** bei Raumtemperatur nicht stabil und geht in einen unlöslichen Feststoff über.

Im Massenspektrum von **4** weist die Peakgruppe bei m/z 1040 ($M^+ - \text{Me} - 2\text{H}$) die korrekte Isotopenverteilung auf. Der Basispeak ist bei m/z 965 ($M^+ - 6\text{Me} - 2\text{H}$).

Einkristalle von **4** bilden sich aus Toluol. Die Röntgenstrukturanalyse^[10] bei 153 K zeigt, daß alle Fluoratome ausgetauscht sind und ein $\text{Zr}_3\text{Al}_6\text{C}_7$ -Cluster entstanden ist (Abb. 2). Dabei bilden sechs Metallatome einen offenen Würfel, der von Al- und C-Atomen abgeschirmt wird. Der Cluster wird sowohl durch CH- als auch durch CH_2 -Gruppen überkappt, wobei die C-Atome teilweise hypervalent gebunden sind. Auffallend sind die kurzen Metall-Metall-Abstände. Der mittlere Al-Zr-Abstand (297.8 pm) ist kürzer als der aus den Metallradien ableitbare (303 pm)^[11]. Dabei treten sehr lange (Al(1)-Zr(1) 333.0(2), Al(2)-Zr(2) 333.7(2) pm) und sehr kurze (Zr(1)-Al(5) 288.0(2), Zr(2)-Al(6) 287.9(2), Zr(3)-Al(4) 284.6(2) pm) Al-Zr-Abstände auf. Der mittlere Al-Al-Abstand gleicht mit 268.2 pm (Al(1)-Al(3) 268.7(3), Al(1)-Al(2) 267.8(3) pm) dem in $\text{R}_2\text{Al-AlR}_2$ ($\text{R} = \text{CH}(\text{SiMe}_3)_2$) (266.0 pm)^[12], während die mittlere Al-Al-Bindungslänge in $[\text{Cp}^*\text{Al}]_4$ ^[13] 276.9 pm beträgt (im Metall 286 pm)^[11]. Ob sich die kurzen Metall-Metall-Abstände in **4** durch den Elektronenmangel ergeben, läßt sich nicht mit Gewißheit sagen.

Wegen der unterschiedlichen Metall-Kohlenstoff-Bindungen sind die CH-Gruppen nicht symmetrisch auf den Flächen (Zr_2Al_2) angeordnet (z.B. C(12)-Zr(2) 230.1(7), C(12)-Zr(3)

222.9(6), C(12)-Al(6) 209.8(6), C(12)-Al(4) 216.6(6) pm). Die Zr-CH-Bindungslängen liegen in einem weiten Bereich (213.9–231.1 pm). Wir nehmen nicht an, daß bei den kurzen Zr-C-Bindungen Doppelbindungsanteile vorliegen. Fryzuk et al.^[14] haben für eine isolierte Zr-C-Doppelbindung im $[\{1,3\text{-(SiMe}_2\text{CH}_2\text{P}i\text{Pr}_2)_2\text{C}_5\text{H}_3\}\text{Zr}=\text{CHPh}(\text{Cl})]$ eine Länge von 202.4(4) pm bestimmt. Die von Erker et al.^[15] beschriebene Verbindung $[(\text{C}_5\text{H}_5)_2\text{Zr}(\mu\text{-C}\equiv\text{CPh})(\mu\text{-C'Ph}=\text{CMe})\text{AlMe}_2]$, in der Zirkonium und Aluminium über das planar-tetrakoordiniert vorliegende C' miteinander verknüpft sind, weist eine Zr-C'-Bindungslänge von 247.0 pm auf. Sie ist damit deutlich größer als die in **4**; die Al-C'-Bindungslänge ist hingegen in der gleichen Größenordnung (210.3 pm).

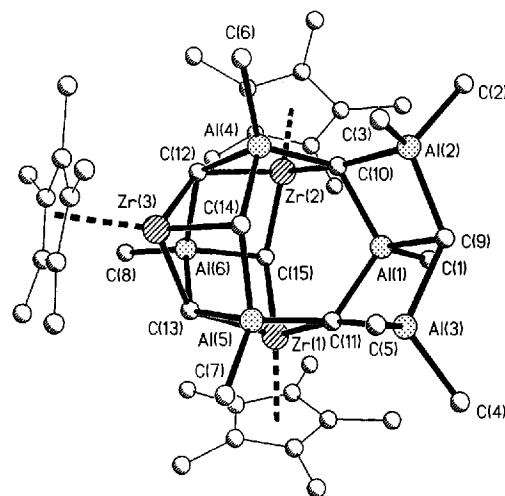


Abb. 2. Struktur von **4** im Kristall. Die H-Atome sind nicht abgebildet. Ausgewählte Bindungslängen [pm] und -winkel [°]: Zr(1)-C(15) 217.0(7), Zr(2)-C(15) 213.9(6), Al(6)-C(15) 202.4(7), Zr(1)-C(13) 231.1(7), Zr(3)-C(13) 221.1(7), Al(5)-C(13) 216.7(7), Al(6)-C(13) 212.2(7), Zr(3)-C(14) 219.1(6), Al(5)-C(14) 211.3(7), Al(4)-C(14) 213.0(7), Al(1)-C(10) 202.8(7), Al(2)-C(10) 212.8(6), Al(4)-C(10) 200.3(7), Zr(2)-C(10) 224.1(6), C(11)-Zr(1)-C(13) 89.8(2), Al(5)-Zr(1)-Al(1) 70.34(10), Al(5)-C(13)-Al(6) 133.6(3), Al(6)-C(13)-Zr(3) 82.4(3), Al(5)-C(13)-Zr(3) 82.2(2), Al(5)-C(13)-Zr(1) 80.0(2), Al(6)-C(13)-Zr(1) 81.9(2), Al(6)-C(13)-Zr(3) 82.4(3).

Die durch Umkristallisation aus Toluol erhaltenen Kristalle von **4** sind in allen gängigen Lösungsmitteln wenig löslich, so daß ^{13}C -NMR-Untersuchungen zu keinem Ergebnis führen und eine zweifelsfreie Zuordnung der Signale im Hochfeldbereich des ^1H -NMR-Spektrums durch 2D-Technik nicht möglich ist^[16]. Auch der Ersatz des Cp^* -Restes durch $\text{C}_5\text{Me}_4\text{Et}$ schafft keine Abhilfe: Die Löslichkeit des sich analog zu **4** bildenden Clusters wird nur unwesentlich verbessert^[18].

Experimentelles

3. 2.00 g (7.06 mmol) **1** werden in 50 mL Toluol vorgelegt und 3.53 mL (7.06 mmol) einer 2 M Lösung von **2** in *n*-Hexan in 0.5 min zugetropft. Zur Vervollständigung der Reaktion wird weitere 0.5 h gerührt. Nach Einengen der Lösung im Vakuum auf ein Viertel des Volumens kristallisiert **3** in Form farbloser Kristalle. Ausbeute: 1.83 g (70%). Schmp. 206°C ; ^1H -NMR (C_6D_6 , TMS): $\delta = -0.46$ (m, 6H, AlMe), -0.35 (m, 6H, AlMe), 0.50 (m, 3H, ZrMe), 0.54 (m, 3H, ZrMe), 1.76 (s, 30H, Cp^*), 2.10 (m, 1.5H, PhMe), 6.95–7.16 (m, 2.5H, PhMe); ^{13}C -NMR (C_6D_6 , TMS): $\delta = -12.03$ (m, AlMe), -11.08 (m, AlMe), 10.76 (s, C_5Me_5), 21.37 (s, PhMe), 45.17 (dd, $J = 11\text{ Hz}$, $J = 30\text{ Hz}$, ZrMe), 124.86 (C_5Me_5), 125.63 (s), 128.51 (s), 129.28 (s), 137.83 (s, PhMe); ^{19}F -NMR (C_6D_6 , CFCl_3): $\delta = -108.18$ (s, 4F, ZrFAl), -69.49 (m, 1F, ZrFZr), -32.52 (m, 1F, ZrFZr); EI-MS (70 eV): m/z (%): 696 (100) [$M^+ - \text{Me}$]. Korrekte Elementaranalyse.

4. 1.00 g (3.53 mmol) **1** werden in 60 mL *n*-Hexan suspendiert und 8.85 mL (17.70 mmol) einer 2 M Lösung von **2** innerhalb von 0.5 h zugetropft. Nach 18 h Rühren bei Raumtemperatur ist keine merkliche Gasentwicklung mehr zu beobachten. Die gelbe Lösung wird auf ein Drittel des Volumens eingeeengt. Dabei fällt ein gelber, mikrokristalliner Feststoff aus, der abfiltriert und mit wenig *n*-Hexan gewaschen wird. Diesen nimmt man in 20 mL Toluol auf, dekantiert vom Unlöslichen ab

und engt sukzessive ein (2 h). Neben einem gelben, mikrokristallinen Feststoff kristallisiert **4** in Form gelber Kristalle. Ausbeute: 350 mg (28%). $^1\text{H-NMR}$ ($[\text{D}_6]\text{Toluol}$, TMS): $\delta = -1.38$ (d), -0.95 (s), -0.72 (d), -0.52 (s), -0.51 (s), -0.30 (m), -0.171 (s), -0.167 (s), 1.91 (s), 1.94 (s); EI-MS (70 eV): m/z (%): 1040 (**4**) [$M^+ - \text{Me} - 2\text{H}$], 965 (100) [$M^+ - 6\text{Me} - 2\text{H}$]. Die Elementaranalyse ergibt etwas niedrigere Werte für C und H als berechnet. Fluorid läßt sich nicht nachweisen.

Eingegangen am 16. August 1993,
veränderte Fassung am 19. Januar 1994 [Z 6288]

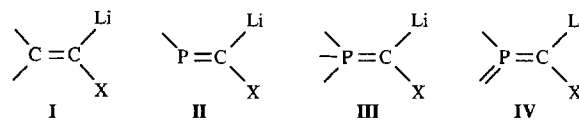
- [1] A. Herzog, F.-Q. Liu, H. W. Roesky, A. Demsar, K. Keller, M. Noltemeyer, F. Pauer, *Organometallics* **1994**, im Druck.
[2] A. Herzog, H. W. Roesky, J. Schimkowiak, unveröffentlicht.
[3] a) W. Kaminsky, A. Ahlers, O. Rabe, W. König in *Organic Synthesis via Organometallics* (Hrsg.: D. Enders, H.-J. Gais, W. Keim), Vieweg, Braunschweig, **1993**, S. 151–163; b) H. Sinn, W. Kaminsky, H.-J. Vollmer, R. Woltd, *Angew. Chem.* **1980**, *92*, 396; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1980**, *19*, 390; c) H. Sinn, W. Kaminsky, *Adv. Organomet. Chem.* **1980**, *18*, 99; d) W. Kaminsky, K. Külper, H. H. Brintzinger, F. R. W. P. Wild, *Angew. Chem.* **1985**, *97*, 507; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1985**, *24*, 507.
[4] Struktur von $[(\text{Me}_2\text{AlF})_4]$: G. Gundersen, T. Haugen, A. Haaland, *J. Organomet. Chem.* **1973**, *54*, 77.
[5] Kristallstrukturanalyse von **3**: $\text{C}_{26}\text{H}_{48}\text{F}_6\text{Al}_2\text{Zr}_2 \cdot 0.5$ Toluol, monoklin, $P2_1/c$, $a = 2801.5(4)$, $b = 2393.4(4)$, $c = 2302.2(2)$ pm, $\beta = 108.80(1)^\circ$, $Z = 16$, $V = 14.613(4)$ nm 3 , $\rho_{\text{ber.}} = 1.377$ Mg m $^{-3}$, $\mu(\text{MoK}\alpha) = 71.073$ pm, 19236 unabhängige Reflexe zur Strukturlösung und Verfeinerung verwendet. $R = 0.0476$, $wR = 0.1002$ [10b].
[6] W. E. Hunter, D. C. Hrcir, R. Vann Bynum, R. A. Penttilä, J. L. Atwood, *Organometallics* **1983**, *2*, 750.
[7] X. Yang, C. L. Stern, T. J. Marks, *J. Am. Chem. Soc.* **1991**, *113*, 3623.
[8] A. Herzog, H. W. Roesky, unveröffentlicht.
[9] Im $^{19}\text{F-NMR}$ -Spektrum des öligen, ungereinigten Filtrats dominiert ein Singulett bei $\delta = -145.5$, die der $^{19}\text{F-NMR}$ -Verschiebung des Signals von $[(\text{Me}_2\text{AlF})_4]$ entspricht. Die entstandene Menge Methan wurde pneumatisch zu 3.5 mol pro mol **1** bestimmt.
[10] a) Kristallstrukturanalyse von **4**: $\text{C}_{45}\text{H}_{78}\text{Al}_6\text{Zr}_3 \cdot 2.5$ Toluol, monoklin, $P2_1/n$, $a = 1275.6(10)$, $b = 3343(4)$, $c = 1553(2)$ pm, $\beta = 96.90(10)^\circ$, $Z = 4$, $V = 6.575(13)$ nm 3 , $\rho_{\text{ber.}} = 1.298$ Mg m $^{-3}$, $\mu(\text{MoK}\alpha) = 71.073$ pm, 8581 unabhängige Reflexe zur Strukturlösung und Verfeinerung verwendet. $R = 0.0535$, $wR = 0.1205$. b) Weitere Einzelheiten zu den Kristallstrukturuntersuchungen können beim Fachinformationszentrum Karlsruhe, D-76344 Eggenstein-Leopoldshafen, unter Angabe der Hinterlegungsnummer CSD-57683 angefordert werden.
[11] A. F. Wells, *Structural Inorganic Chemistry*, 5. Aufl., Clarendon Press, Oxford, **1984**, S. 984.
[12] W. Uhl, *Z. Naturforsch. B* **1988**, *43*, 1113.
[13] C. Dohmeier, C. Robl, M. Tacke, H. Schnöckel, *Angew. Chem.* **1991**, *103*, 593; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1991**, *30*, 564.
[14] M. D. Fryzuk, S. S. H. Mao, M. J. Zaworotko, L. R. Maygillivray, *J. Am. Chem. Soc.* **1993**, *115*, 5336.
[15] G. Erker, M. Albrecht, C. Krüger, S. Werner, *Organometallics* **1991**, *10*, 3791.
[16] Die hier diskutierte Zusammensetzung von **4** ist bezüglich der Methin- und Methyleneinheiten unter Annahme der Elektroneutralität chemisch plausibel.

Reaktionen eines Iminophosphoranylidencarbenoids**

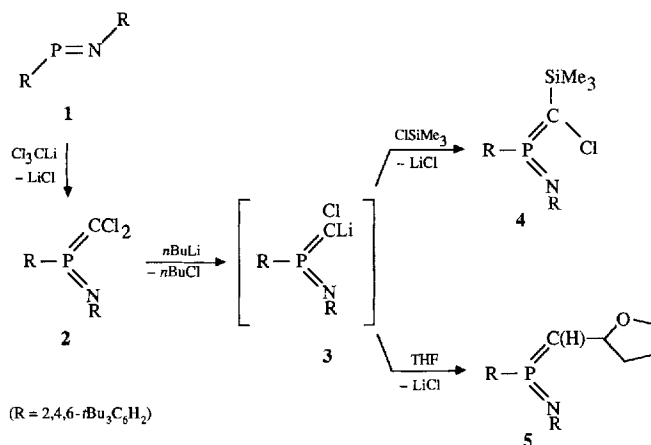
Wolfgang Schilbach, Volker von der Gönna,
Dietrich Gudat, Martin Nieger und Edgar Niecke*

Vinylidencarbenoide **I** sind als Synthesebausteine in der Organoelementchemie von großer Bedeutung^[1]. Über Carbenoide dieses Typs mit Phosphor als Heteroatom (**II–IV**) ist hingegen wenig bekannt. Einzig zum Phosphanylidencarbenoid-System **II** liegen einige experimentelle Untersuchungen vor^[2]. Wir be-

richten hier über die Synthese und Reaktionen eines Iminophosphoranylidencarbenoids vom Typ **IV** mit trigonal-planar koordiniertem Phosphoratom.

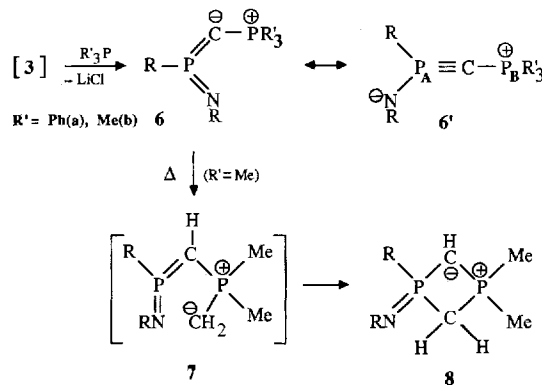


Das Bis(aryl)iminophosphan^[3] **1** reagiert mit Trichlormethyl-lithium^[4] leicht zum Imino(dichlormethylen)phosphoran **2**; bei der Folgereaktion mit *n*-Butyllithium in THF bei -105°C vertieft sich die Farbe der Lösung zu rot, was die Bildung eines Carbenoids **3** als Intermediat ($^{31}\text{P-NMR}$: $\delta = 83.2$, $J_{\text{PLi}} = 25$ Hz) nahelegt. Durch anschließende Zugabe von Chlortrimethylsilan kann dieses Intermediat in Form des thermostabilen, C-silylierten Substitutionsprodukts **4** abgefangen werden. In Abwesenheit eines Elektrophils reagiert **3** mit dem Lösungsmittel zum Imino-(tetrahydrofuran-2-yl-methylen)phosphoran **5**, das formal als Insertionsprodukt eines Iminophosphorylidencarbens und Tetrahydrofuran angesehen werden kann.



($R = 2,4,6\text{-}t\text{-Bu}_3\text{C}_6\text{H}_2$)

Die Umsetzung von Intermediat **3** mit Triphenylphosphan liefert das „Phosphan-Addukt“ Phosphonio(iminophosphoran-ylidenmethanid) **6a** als stabiles Endprodukt. Das auf entsprechendem Wege mit Trimethylphosphan zugängliche **6b** ist hingegen in Lösung nicht stabil, sondern isomerisiert^[5] unter 1,3-H-Verschiebung (**7**) und anschließendem Ringschluß zum 1,2-Dihydro-1,3-diphosphet **8**. Die zu **6** und **8** isoelektronischen Stickstoffderivate, ein *N*-silyliertes Bis(imino)phosphoran^[6] bzw. 1,2-Dihydro-1,3,2,2',4',4'-diazadiphosphet^[7] sind bekannt.



[*] Prof. Dr. E. Niecke, Dr. W. Schilbach, Dr. V. von der Gönna, Dr. D. Gudat, Dr. M. Nieger
Anorganisch-chemisches Institut der Universität
Gerhard-Domagk-Straße 1, D-53121 Bonn
Telefax: Int. + 228/73-5327

[**] Diese Arbeit wurde von der Deutschen Forschungsgemeinschaft und dem Fonds der Chemischen Industrie gefördert.